

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-306208

(43)公開日 平成5年(1993)11月19日

(51)Int.Cl.⁵

A 6 1 K 6/00

識別記号

庁内整理番号

A 7019-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-17545

(22)出願日 平成5年(1993)2月4日

(31)優先権主張番号 特願平4-49967

(32)優先日 平4(1992)3月6日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 山本 直己

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72)発明者 位下 仁

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72)発明者 山崎 宏子

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 歯科用接着剤セット

(57)【要約】

【目的】 歯牙組織と歯牙修復材料との接着強度を高める。

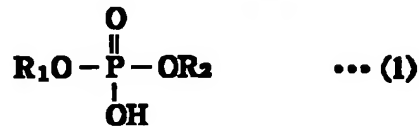
【構成】 ラジカル重合性不飽和モノマーとラジカル重合性有機リン酸エステルとトリアルキルボラン又は部分的酸素付加物とを主成分とする接着剤と、リン酸塩溶液からなる歯牙表面処理剤との接着剤セットを用い、歯牙を予め処理剤で処理した後、接着剤によって歯牙に修復材を接着する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) a. ラジカル重合性不飽和モノマーの1種以上、

* b. 下記一般式(1)

【化1】



(式中R₁は $\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOR}_3$ 、 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOR}_3$ 、



からなる群から選ばれたものであり、R₂は水素、炭素原子数1~12のアルキル基、



からなる群から選ばれたものであり、これらの式中のR₃は炭素原子数1または2のアルキレン基である。)で示される有機リン酸エステル、

c. トリアルキルボラン又はトリアルキルボランに部分的に酸素を付加させた化合物を主成分として構成される歯科用接着剤と、

(B). リン酸塩を含有する溶液からなる歯牙表面処理剤との組合せからなる歯科用接着剤セット。

【請求項2】リン酸塩がFe₄(P₂O₇)₃、Fe₃(PO₄)₂またはCu₄(P₂O₇)₃である請求項1記載の歯科用接着剤セット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、歯科治療等において生体歯牙組織に該組織を修復する材料(金属材料、有機高分子材料、セラミックス材料等)を接着させる際に歯牙表面に適用する歯牙表面処理剤と、接着剤との組合せからなる歯科用接着剤セットに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、歯科治療において歯牙表面へ接着剤を適用するさいに、接着性を高めるために歯牙表面をエッチングして歯牙表面に微細な凹凸をつくりアンカー効果により接着させることが行われている(特開昭59-128330)。しかし、アンカー効果のみでは接着効果が不十分なため、クエン酸-FeCl₃からなる水溶液で処理した歯牙表面にメチルメタクリレートとトリブチルボラートからなる接着剤を用いて接着させることが提案されている。(中林、竹山 他、歯科理工学雑誌Vol. 23, No. 61(1982))。また、※50

※接着剤の成分として有機リン酸エステルを可視光硬化型接着剤に組み込んで接着強度を向上させる事(特開平01-178569、特開昭60-231605))も行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記現状に鑑み、接着剤につき鋭意検討した。そして、前述の公知技術であるメチルメタクリレートとトリアルキルボランとを組合せた接着剤に、新たに有機リン酸エステルを加えた接着剤を案出し、このものを検討したところ、有機リン酸エステルの重合性が悪く、接着性に劣る結果が得られた。更に、この接着剤の使用に際し、予め歯牙にクエン酸-FeCl₃による前処理を行なっても、十分な接着強度は得られなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は従来技術に於て問題であった有機リン酸エステルの重合性を改善し、接着効果を十分発揮させる接着剤セットを提供する事にある。

【0005】本発明者らは、上記目的を達成するために種々検討した結果、ラジカル重合性不飽和モノマー、有機リン酸エステルおよびトリアルキルボランからなる接着剤を用いて、歯牙組織に歯牙組織修復材料を接着させるに際し、予めリン酸塩を含有する溶液で歯牙表面を処理することにより、上記従来技術の問題点をすべて解決できることを見だし本発明を完成するに至ったものである。

【0006】即ち、本発明は

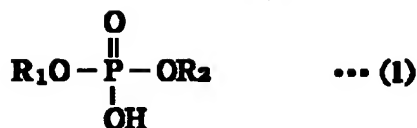
(A) a. ラジカル重合性不飽和モノマーの1種以上、

b. 下記一般式(1)

【0007】

*【化2】

*



(式中R₁は $\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOR}_3$ 、 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOR}_3$ 、



からなる群から選ばれたものであり、R₂は水素、炭素原子数1~12のアルキル基、



からなる群から選ばれたものであり、これらの式中のR₃は炭素原子数1または2のアルキレン基である。)で示される有機リン酸エステル、

c. トリアルキルボラン又はトリアルキルボランに部分的に酸素を付加させた化合物を主成分として構成される歯科用接着剤と、

(B). リン酸塩を含有する溶液からなる歯牙表面処理剤との組合せからなる歯科用接着剤セットであり、リン酸塩がFe₄(P₂O₇)₃、Fe₃(PO₄)₂またはCu₄(P₂O₇)₃であることを含む。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の歯科用接着剤セットは歯科用接着剤と歯牙表面処理剤との組合せからなる。

【0010】歯科用接着剤はラジカル重合性不飽和モノマーと、有機リン酸エステルと、トリアルキルボランとを主成分として構成される。

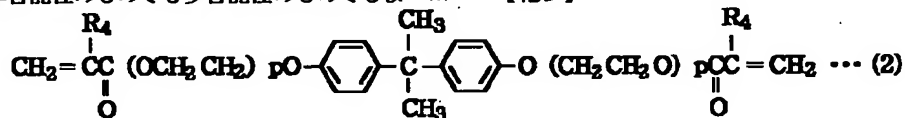
【0011】本発明に用いられるラジカル重合性不飽和モノマーは単官能性のものでも多官能性のものでもよ ※

※i. 単官能性不飽和モノマーとしてはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のビニル系モノマーを例示できる。

【0012】多官能性不飽和モノマーとしてはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールユニットが2~20のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の多価アルコールの(メタ)アクリレート、下記一般式で示される多官能(メタ)アクリレート、

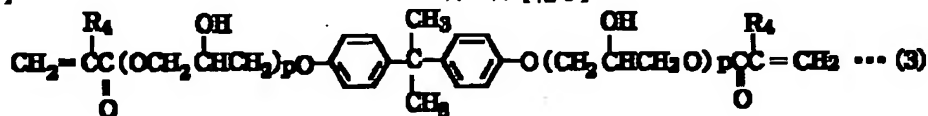
【0013】

【化3】

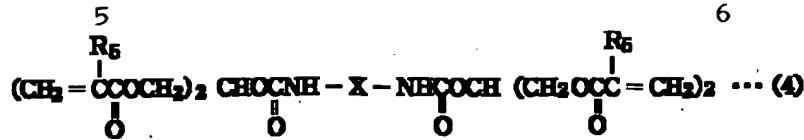


【0014】

★ ★【化4】



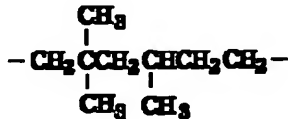
(式中、R₄は水素またはメチル基を示し、Pは1~2 ☆【0015】
0の整数を示す。) ☆【化5】



(式中、R₅ は水素またはメチル基を示し、互いに同一であってもよく、異なってもよい。Xは炭素数1~6のアルキレン基または

【0016】

【化6】



を示す。)

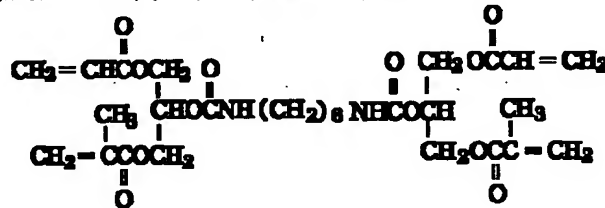
1, 2ビス[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]エタン、1, 4-ビス[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]ブタン等を例示できる。

【0017】これらの不飽和モノマーの中、メチル(メ*

*タ)アクリレート、ベンジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールアロバントリアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、上記式(2)、(3)で示されるモノマーの中R₄がメチル基であるもの、一般式(4)で示されるモノマーの中R₅が全てメチル基であり、Xがヘキシレン基であるもの(以下U-4Hと略す)、下記式で示される化合物(以下U-4HAと略す)を好ましい不飽和モノマーとして示すことができる。

【0018】

【化7】

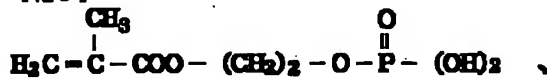


接着剤には上記不飽和モノマーの少なくとも一種が配合される。

【0019】本発明で用いられる一般式(1)で示される有機リン酸エステルとしては、メタクリロイルオキシエチルホスフェート:

【0020】

【化8】



※アクリロイルオキシエチルホスフェート:

【0021】

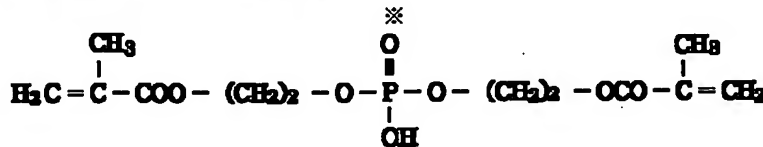
【化9】



ジメタクリロイルオキシエチルホスフェート:

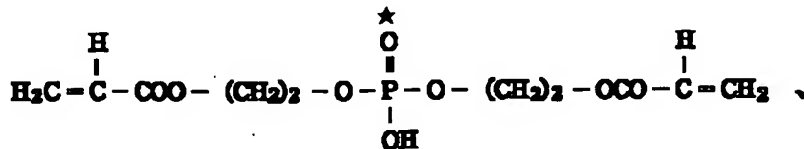
【0022】

【化10】



ジアクリロイルオキシエチルホスフェート:

【0023】



★【化11】

が好適に用いられる。特にメタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジメタクリロイルオキシエチルホスフェートが重合性に優れるためさらに好適である。

☆【0024】上記有機リン酸エステルの使用量は、ラジカル重合性不飽和モノマー100重量部に対し1~30重量部が好ましく、さらに2~20重量部であれば重合

性及び接着性に優れるため好ましい。

【0025】本発明で用いられるトリアルキルボランとしては一般式 R'_3B (R' は炭素原子数1~12のアルキル基)で示されるアルキルボランおよび該化合物の安定性を改善したものを用いることができ、これらは重合開始剤として作用する。トリアルキルボランの安定化には、例えばアミン類とコンプレックスをつくることによる方法、酸素を反応させることによる方法、ワセリン、パラフィン、シリコン等の疎水性で、かつ不揮発性物質と混合する方法等がある。中でも、特公昭51-37092号に開示されているように、部分的に酸素を付加させる方法が最も有効である。トリアルキルボランとしては例えばトリメチルボラン、トリエチルボラン、トリ*n*-プロピルボラン、トリ*n*-ブチルボラン、トリ*iso*-ブチルボラン、トリ*tert*-ブチルボラン、トリ*n*-オクチルボラン及び該化合物の安定性を部分的に酸素付加により改善したもの等が好適に用いられる。特に、トリ*n*-プロピルボラン、トリ*n*-ブチルボラン、トリ*iso*-ブチルボラン、トリ*tert*-ブチルボラン、及び該化合物の安定性を部分的に酸素付加により改善したもの等が、モノマーの硬化性に優れていることから好適に用いられる。これらのトリアルキルボラン重合開始剤の添加は、全ラジカル重合性不飽和モノマーと有機リン酸エステルとの合計重量に対し、トリアルキルボラン0.01~30重量%の範囲が好ましく、特に1~10重量%の範囲が好適である。

【0026】上記ラジカル重合性不飽和モノマーと、有機リン酸エステルと、トリアルキルボランを主成分として歯科用接着剤を作る方法を次に例示して述べる。

【0027】常温において、ラジカル重合性不飽和モノマーと有機リン酸エステルを混合する。これに、使用直前にトリアルキルボラン又は部分的酸素付加物を混合し、接着剤とする。あるいは、ラジカル重合性不飽和モノマー、有機リン酸エステル、トリアルキルボラン又は部分的酸素付加物を同時に使用直前に常温で混合して用いる。

【0028】次に、本発明で用いられる歯牙表面処理剤について説明する。

【0029】歯牙表面処理剤はリン酸塩を含有する溶液からなるものである。

【0030】リン酸塩としては、リン酸塩、次リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩のいずれも用いる。これらの内、正リン酸塩、ピロリン酸塩、ポリメタリン酸塩、次亜リン酸塩が溶媒に対する溶解性が良好であるため好ましい。

【0031】具体的には $Co_3(PO_4)_2$ 、 $CrPO_4$ 、 $CuPO_4$ 、 $Cu_3(PO_4)_2$ 、 $FePO_4$ 、 $Fe_3(PO_4)_2$ 、 $Mg_3(PO_4)_2$ 、 $Cu_4(P_2O_7)_3$ 、 $Fe_4(P_2O_7)_3$ 、 $Fe_2P_2O_7$ 、 $MnHPO_4$ 、 $Cu_2P_2O_7$ 、 $K_4P_2O_7$ 、 $CaHP$

O_4 、 $Ca(H_2PO_4)_2$ が好ましいものとして例示できる。

【0032】これらのうち $Fe_4(P_2O_7)_3$ 、 $Fe_3(PO_4)_2$ または $Cu_4(P_2O_7)_3$ がラジカル重合性不飽和モノマーの重合性をさらに良好にするため好ましい。

【0033】これらリン酸塩は接着剤に用いるラジカル重合性不飽和モノマーの重合性を良好とし、接着剤構造物の強度を向上させ、結果として接着強度を良好にする。

【0034】本発明に用いられるリン酸塩は該化合物を溶解可能な溶媒と混合して用いられる。用いる溶媒としては、水、アルコールが特に好ましく、アルコールとしては低級アルコールが好ましく、生体で使用することを考慮すればエタノールがさらに好ましい。

【0035】リン酸塩の配合量は該化合物を溶解可能な溶媒100重量部に対して1~20重量部とすることが好ましく、1.5~10重量部の範囲がさらに好ましい。この範囲を越えると、歯牙に対する接着性が著しく劣ることとなる。

【0036】本発明に用いる歯牙表面処理剤は上記のリン酸塩および該化合物を溶解可能な溶媒を主成分として構成されるが、必要に応じて水溶性ポリマー(例えばポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース等)を配合することもできる。さらに該リン酸塩と反応しない酸化合物(例えば、リン酸、クエン酸、アクリル酸、メタクリル酸、乳酸、ポリリン酸)等の添加剤の配合も可能である。

【0037】次に、上記のように構成した本発明の歯科用接着剤セットを用いて生体歯牙組織を修復する場合につき、説明する。

【0038】まず、患者の歯牙の欠損部分をリン酸塩を含有する溶液からなる歯牙表面処理剤で数十秒ないし数分間処理した後、処理面を水洗、乾燥する。ついでその部分に、あらかじめ使用直前に室温で混合した接着剤を塗布する。ついでコンポジットレジン等の修復材を充填し、修復材を硬化させるために、必要に応じて、可視光、紫外光などを照射する。

【0039】これにより修復材を生体歯牙組織に接着させることができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0041】(接着試験片の作成および接着力の測定方法) 抜歯直後の新鮮な牛前歯の象牙質面を切り出し、JIS規格No. 1000耐水研磨紙を用いて水流下で研磨した後、歯牙表面処理剤で30秒間表面を処理した。水洗した後、エアーで乾燥し、内径6mm(外径13mm)の円孔の開いたセロハンテープをはった。歯科用接

着剤を円孔に塗布した後、内径約5mm高さ5mmのシリコンリングを設置し、このシリコンリング内に市販の修復材（商品名：グラフトLC、（株）ジーシー社製）を高さ約3mmになるように充填した。接着剤および修復材は可視光線（（株）ジーシー製、GCライト）を60秒照射および室温に1時間放置することにより硬化させた。その後、シリコンリングを取り去り、歯牙表面に修復材が接着した試験片を得た。この試験片を10個作成し、該接着試験片全体を37℃の水中に1日間保存した後、直径6mmの亚克力棒を突合せ法により接着し、下記条件下で引っ張り試験を実施して接着強度を測定した。

【0042】引っ張り試験機：東洋ボールドウィン社製テンシロン

クロスヘッドスピード：0.5mm/min

実施例1～2

メチルメタクリレート（以下 MMAと略記）50重量部、2,2'-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン（以下 Bis-MEPPと略記）50重量部、メタクリロイルオキシエチルホスフェート（以下 PM-1と略記）10重量部およびトリn-ブ*
表1

*チルボラン5重量部を使用直前に混合して接着剤として用いた（以下 接着剤No. L-1と略記する）。歯牙表面処理剤として $Fe_4(P_2O_7)_3$ 5重量部、リン酸10重量部、水100重量部の混合溶液を調整して用いた（以下、歯牙表面処理剤No. S-1と略記する）。接着試験片の作成および接着力の測定方法のとおりに象牙質接着強度を測定したところ、象牙質接着強度は 173 kg/cm^2 であった。

【0043】またトリn-ブチルボランの替りに、トリn-ブチルボラン1モルに対して、0.5モルの酸素を部分的に付加させた化合物を用いる以外は実施例1と全く同様に象牙質接着強度を測定したところ 175 kg/cm^2 であった。

（実施例2）

実施例3～26、比較例1～4

（歯牙表面処理剤の調整）歯牙表面処理剤として表1に示したリン酸塩および水100重量部、リン酸20重量部の混合溶液を調整した（歯牙表面処理剤No. S-2～S-11）。

【0044】

【表1】

歯牙表面 処理剤 No.	リン酸塩 (種類)	(部)	溶媒 水 (部)	添加剤 リン酸 (部)
S-2	$Fe_3(PO_4)_2$	(5)	100	20
S-3	$Cu_4(P_2O_7)_3$	(5)	"	"
S-4	$Cu_3(PO_4)_2$	(5)	"	"
S-5	$Cu_2P_2O_7$	(5)	"	"
S-6	$Fe_2P_2O_7$	(5)	"	"
S-7	$Co_3(PO_4)_2$	(5)	"	"
S-8	$CuPO_4$	(5)	"	"
S-9	$Mg_3(PO_4)_2$	(5)	"	"
S-10	$Fe_3(PO_4)_2$	(2)	"	"
S-11	$Fe_3(PO_4)_2$	(8)	"	"

また、歯牙表面処理剤として $Fe_4(P_2O_7)_3$ 5 ※4)。

重量部および表2に示した溶媒、添加剤を混合したもの 40 【0045】
を調整した（歯牙表面処理剤No. S-12～S-1 ※ 【表2】

表2

歯牙表面 処理剤 No.	リン酸塩 $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (部)	溶媒 (種類) (部)	添加剤 (種類) (部)
S-12	5	水 (100)	-
S-13	5	水 (100)	クエン酸 (20)
S-14	5	エタノール (100)	-

(接着剤の調整) 接着剤として PM-1 10重量部、トリn-ブチルボラン 5重量部および表3に示したラジカル重合性不飽和モノマーを使用直前に混合して用いた(接着剤No. L-2~L-6)。また、接着剤として表4に示した有機燐酸エステルおよびMMA 50重量部、Bis-MEPP 50重量部、トリn-ブチルボラン5重量部を使用直前に混合して用いた(接着*

*剤No. L-7~L-9)。更に、接着剤としてMMA 50重量部、Bis-MEPP 50重量部、PM-1 10重量部、および表5に示したトリアルキルボランを使用直前に混合して用いた(接着剤No. L-10~L-12)。
【0046】
【表3】

表3

接着剤 No.	ラジカル重合性不飽和モノマー (種類) (部)	PM-1 (部)	トリn- ブチルボラン (部)
L-2	Bis-GMA(60), MMA(40)	10	5
L-3	Bis-GMA(60), HEMA(40)	10	5
L-4	Bis-MEPP(40), 3G(40), U-4EA(20)	10	5
L-5	MMA(50), HEMA(50)	10	5
L-6	MMA(100)	10	5

Bis-GMA; 2, 2'-ビス[4-(3-メタクリロキシ-2'-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン
【0047】
【表4】

3G; トリエチレングリコールジメタクリレート ※
表4

接着剤 No.	ラジカル重合性 不飽和モノマー (種類) (部)	有機燐酸エステル (種類) (部)	トリn-ブチル ボラン (部)
L-7	MMA(50), Bis-MEPP(50)	PM-1 (15)	5
L-8	"	PM-1 (5)	5
L-9	"	PM-21 (10)	5

PM-21; ジメタクリロイルオキシエチルホスフェート
ト
【0048】
【表5】

13
表5

接着剤 No.	トリアルキルボラン (種類) (部)
L-10	トリn-ブチルボラン (10)
L-11	トリiso-ブチルボラン (5)
L-12	トリn-プロピルボラン (5)

歯牙表面処理剤としてS-2～S-14を用いた以外は、実施例1と同様にして象牙質接着強度を測定した結果を実施例3～15として表6に示した。

【0049】また、接着剤としてL-2～L-12を用いた以外は、実施例1と同様にして象牙質接着強度を測*

表6

実施例 No.	歯牙表面 処理剤No.	接着剤 No.	象牙質接着強度 (kg/cm ²)
3	S-2	L-1	167
4	S-3	"	170
5	S-4	"	145
6	S-5	"	147
7	S-6	"	140
8	S-7	"	151
9	S-8	"	133
10	S-9	"	124
11	S-10	"	160
12	S-11	"	155
13	S-12	"	122
14	S-13	"	171
15	S-14	"	120

【0053】

※ ※【表7】

* 定した結果を実施例16～26として表7に示した。

【0050】一方、比較例1～3として歯牙表面処理剤としてリン酸塩無添加の溶液、あるいはリン酸塩のかわりにFeCl₃を用いたものを調整した(歯牙表面処理剤No. HS-1～HS-3)(表8)。調整した歯牙表面処理剤を用いた以外は実施例1と同様の接着剤を用いて象牙質接着強度を測定した結果を表9に示した。

【0051】更に、歯牙表面処理を行なわなかった以外は実施例1と同様の接着剤を用いて象牙質接着強度を測定した結果を比較例4として表9に示した。

【0052】

【表6】

表7

実施例 No.	歯牙表面 処理剤No.	接着剤 No.	象牙質接着強度 (kg/cm ²)
16	S-1	L-2	152
17	"	L-3	160
18	"	L-4	145
19	"	L-5	168
20	"	L-6	157
21	"	L-7	139
22	"	L-8	158
23	"	L-9	141
24	"	L-10	155
25	"	L-11	131
26	"	L-12	135

【0054】

* * 【表8】
表8

歯牙表面 処理剤No.	歯牙表面処理剤 (種類) (部)
HS-1	水(100)、リン酸(10)
HS-2	水(100)、リン酸(10)、FeCl ₃ (5)
HS-3	水(100)、クエン酸(10)、FeCl ₃ (5)

【0055】

※ ※ 【表9】
表9

比較例 No.	歯牙表面 処理剤No.	接着剤 No.	象牙質接着強度 (kg/cm ²)
1	HS-1	L-1	30
2	HS-2	"	85
3	HS-3	"	91
4	—	"	5

【0056】

【発明の効果】本発明はラジカル重合性不飽和モノマ
一、有機リン酸エステルおよびトリアルキルボラン又は
部分的酸素付加物からなる接着剤を用いて、歯牙組織に★

★歯牙修復材料を接着させる際に、予めリン酸塩を含有す
る溶液で歯牙表面を処理することにより、有機リン酸エ
ステルの重合性を改善し、接着効果を十分発揮させると
いう効果を奏する。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-306208

(43)Date of publication of application : 19.11.1993

(51)Int.Cl.

A61K 6/00

(21)Application number : 05-017545

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 04.02.1993

(72)Inventor : YAMAMOTO NAOKI
ISHITA HITOSHI
YAMAZAKI HIROKO

(30)Priority

Priority number : 404 4996 Priority date : 06.03.1992 Priority country : JP

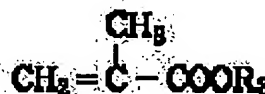
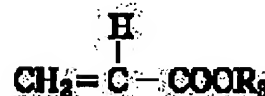
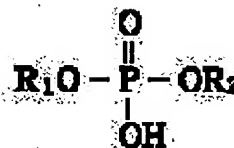
(54) DENTAL ADHESIVE SET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject set composed so that the surface of a tooth is preliminarily treated with a phosphate salt-containing solution when the tissue of the tooth is adhered to a tooth tissue-repairing material with an adhesive comprising a radically polymerizable unsaturated monomer, an organic phosphate ester and a trialkylborane.

CONSTITUTION: The dental adhesive set comprises the combination of a dental adhesive with a dental surface-treating agent. The dental adhesive comprises a radically polymerizable monomer (e.g. methyl methacrylate), an organic phosphate ester of formula I [R1 is group of formula II-V (R3 is alkylene); R2 is H, alkyl, group of formula II-V] (e.g.

methacryloyloxyethylphosphate), and a trialkylborane or a partially oxygen-added trialkylborane. The tooth surface-treating agent is a solution containing a phosphate salt (e.g. orthophosphate, pyrophosphate, polyphosphate, hypophosphite). The adhesive permits to



improve the polymerizability of the organic phosphate ester and thereby sufficiently exhibit the adhesive effect.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

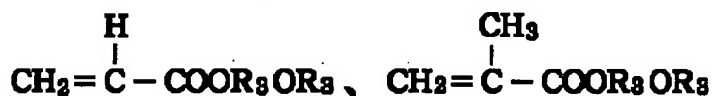
[Claim(s)]

[Claim 1] (A) One or more sorts of a. radical polymerization nature partial saturation monomer, the b. following general formula (1)

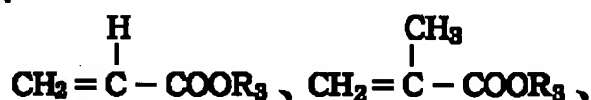
[Formula 1]



(式中 R_1 は $\text{CH}_2 = \overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COOR}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COOR}_3$ 、



からなる群から選ばれたものであり、 R_2 は水素、炭素原子数 1~12 のアルキル基、



since -- it chooses out of the becoming group -- having -- R_3 in these formulas It is the alkylene group of the carbon atomic numbers 1 or 2. Adhesives set for dentistry which consists of combination of the adhesives for dentistry constituted considering the compound which made oxygen add to the organophosphate, c. trialkyl borane, or trialkyl borane shown partially as a principal component, and the tooth finishing agent which consists of a solution containing (B). phosphate.

[Claim 2] phosphate -- Fe_4O_{10} (P₂O₇) and Fe_3O_4 (PO₄) Or Cu_4O_{10} (P₂O₇) it is -- adhesives set for dentistry according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the adhesives set for dentistry which consists of combination of the tooth finishing agent applied to a tooth front face in case a living body tooth organization is made to paste up the ingredients (a metallic material, organic polymeric materials, ceramic ingredient, etc.) which restore this organization in an odontotherapy etc., and adhesives.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in case adhesives are applied to a tooth front face in an odontotherapy, in order to raise an adhesive property, etching a tooth front face, building detailed irregularity on a tooth front face, and making it paste up according to an anchor effect is performed (JP,59-128330,A). However, an anchor effect -- since the adhesion effectiveness is inadequate -- citric-acid-FeCl₃ from -- making the tooth front face processed in the becoming water solution paste using the adhesives which consist of methyl methacrylate and tributyl borate is proposed. (Dental-engineering magazine Vol.23 besides Nakabayashi and Takeyama, No.61 (1982)). Moreover, including organophosphate in light hardening mold adhesives as a component of adhesives, and raising bond strength (JP,01-178569,A, JP,60-231605,A) is also performed.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of the above-mentioned present condition, this invention persons took lessons from adhesives, and inquired wholeheartedly. And when the adhesives which newly added organophosphate to the adhesives which combined the methyl methacrylate which is the above-mentioned well-known technique, and trialkyl borane were invented and this thing was examined, the polymerization nature of organophosphate was bad and the result inferior to an adhesive property was obtained. Furthermore, use of these adhesives is faced and it is citric-acid-FeCl₃ to a tooth beforehand. Even if it performed pretreatment to depend, sufficient bond strength was not obtained.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The purpose of this invention improves the polymerization nature of the organophosphate which was a problem in the conventional technique, and is to offer the adhesives set which demonstrates the adhesion effectiveness enough.

[0005] In order to attain the above-mentioned purpose, as a result of examining many things, using the adhesives which consist of a radical polymerization nature partial saturation monomer, organophosphate, and trialkyl borane, this invention persons face making a tooth organization paste up a tooth organization restoration ingredient, by processing a tooth front face with the solution which contains phosphate beforehand, find out that all the troubles of the above-mentioned conventional technique are solvable, and come to complete this invention.

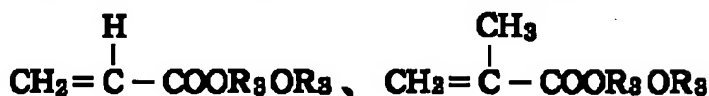
[0006] That is, this invention is one or more sorts of a (A) a. radical polymerization nature partial saturation monomer, and the b. following general formula (1).

[0007]

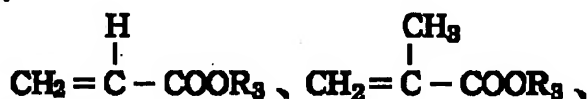
[Formula 2]



(式中 R_1 は $\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOR}_3$ 、 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOR}_3$ 、



からなる群から選ばれたものであり、 R_2 は水素、炭素原子数 1~12 のアルキル基、



since -- it chooses out of the becoming group -- having -- R_3 in these formulas It is the alkylene group of the carbon atomic numbers 1 or 2. the organophosphate shown -- c. Adhesives for dentistry constituted considering the compound which made oxygen add to trialkyl borane or trialkyl borane partially as a principal component, (B) -- the adhesives set for dentistry which consists of combination with the tooth finishing agent which consists of a solution containing . phosphate -- it is -- phosphate -- $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ and $\text{Fe}_3_2(\text{PO}_4)_3$ Or $\text{Cu}_4_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ it is -- things are included.

[0008] Hereafter, this invention is explained to a detail.

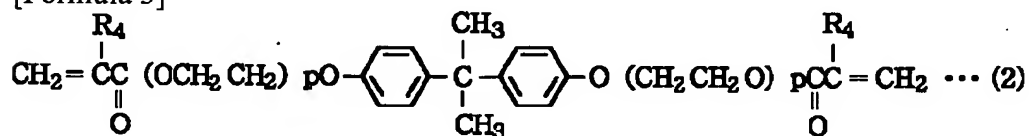
[0009] The adhesives set for dentistry of this invention consists of combination of the adhesives for dentistry, and a tooth finishing agent.

[0010] The adhesives for dentistry are constituted considering a radical polymerization nature partial saturation monomer, organophosphate, and trialkyl borane as a principal component.

[0011] A thing polyfunctional also in the thing of monofunctional nature is sufficient as the radical polymerization nature partial saturation monomer used for this invention. As a monofunctional nature partial saturation monomer, vinyl system monomers, such as methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, pentyl (meta) acrylate, hexyl (meta) acrylate, vinyl acetate, styrene, acrylonitrile, glycidyl methacrylate, and benzyl methacrylate, can be illustrated.

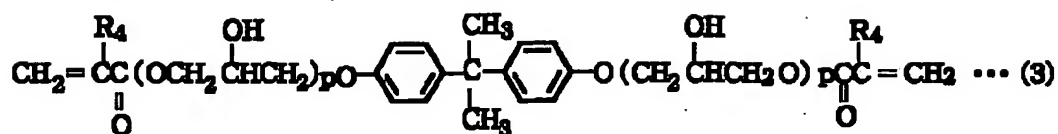
[0012] As a polyfunctional partial saturation monomer, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate and an ethylene glycol unit are the acrylate (meta) of polyhydric alcohol, such as polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate of 2-20, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, and TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, the polyfunctional (meta) acrylate shown by the following general formula, and [0013].

[Formula 3]



[0014]

[Formula 4]



(R4 shows hydrogen or a methyl group among a formula, and P shows the integer of 1-20.)

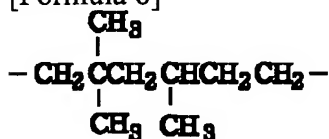
[0015]

[Formula 5]



(Among a formula, R5 shows hydrogen or a methyl group, may be mutually the same and may differ.) X is the alkylene group of carbon numbers 1-6, or [0016].

[Formula 6]

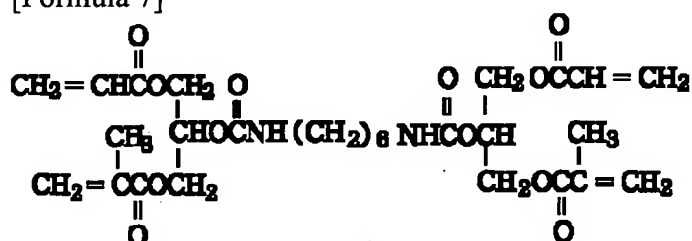


1 and 2 bis[3-(meth)acryloyloxy-2-hydroxy propoxy ones] ethane, 1, and 4-bis[3-(meth)acryloyloxy-2-hydroxy propoxy one] butane etc. can be illustrated.

[0017] The inside of these partial saturation monomers, methyl (meta) acrylate, benzyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylate, nona ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Tetra-deca ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, trimethylolpropane triacrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, the above-mentioned formula (2), Inside R4 of the monomer shown by (3) The inside R5 of what is a methyl group, and the monomer shown by the general formula (4) is a methyl group altogether. That (following it abbreviates to U-4H) whose X is a hexylene radical, and the compound (it abbreviates to U-4HA below) shown by the following formula can be shown as a desirable partial saturation monomer.

[0018]

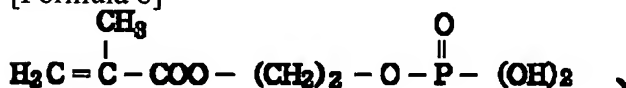
[Formula 7]



At least one kind of the above-mentioned partial saturation monomer is blended with adhesives.

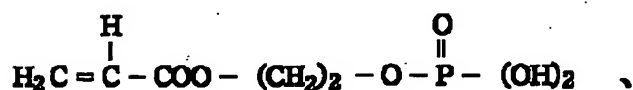
[0019] As organophosphate shown by the general formula (1) used by this invention, it is methacryloyloxy-ethyl phosphate: [0020].

[Formula 8]



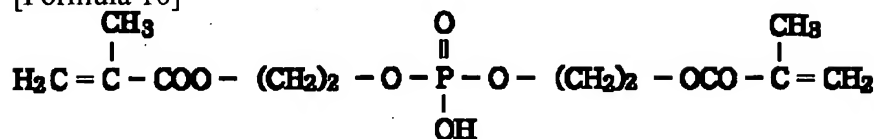
Acryloyloxyethyl phosphate : [0021]

[Formula 9]



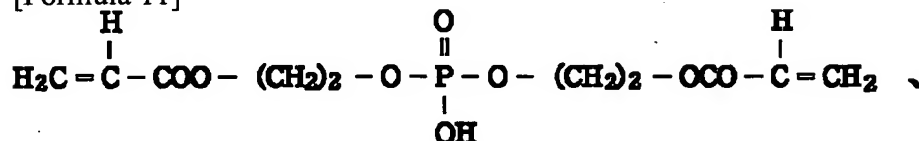
Dimethacryloyl oxy-ethyl phosphate : [0022]

[Formula 10]



Diacryloyl oxy-ethyl phosphate : [0023]

[Formula 11]



** -- it is used suitably. Since methacryloyloxy-ethyl phosphate and dimethacryloyl oxy-ethyl phosphate are especially excellent in polymerization nature, it is still more suitable.

[0024] Its 1 - 30 weight section is desirable to the radical polymerization nature partial saturation monomer 100 weight section, and since the amount of the above-mentioned organophosphate used is excellent in polymerization nature and an adhesive property if it is further 2 - 20 weight sections, it is desirable.

[0025] Being able to use what has improved the stability of the alkyl borane and this compound which are shown as trialkyl borane used by this invention by general formula R³B (R¹ is the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-12), these act as a polymerization initiator. There is the approach of being hydrophobicity, such as an approach by building amines and complex, an approach by making oxygen react, vaseline, paraffin, and silicone, and mixing with nonvolatile matter etc. in stabilization of trialkyl borane. Especially, the approach to which oxygen is made to add partially is the most effective as indicated by JP,51-37092,B. What has improved the stability of for example, trimethyl borane, triethylborane, Tori n-propyl borane, Tori n-butyl borane, Tori iso-butyl borane, Tori tert-butyl borane, Tori n-octyl borane, and this compound by partial oxygenation as trialkyl borane is used suitably. What has improved the stability of Tori n-propyl borane, Tori n-butyl borane, Tori iso-butyl borane, Tori tert-butyl borane, and this compound by partial oxygenation especially is suitably used from excelling in the hardenability of a monomer. Addition of these trialkyl borane polymerization initiators has the desirable range of 0.01 - 30 % of the weight of trialkyl boranes to the sum total weight of all radical polymerization nature partial saturation monomers and organophosphate, and 1 - 10% of the weight of the range is especially suitable for it.

[0026] The approach of making the adhesives for dentistry by using trialkyl borane as a principal component is illustrated next, and is described as the above-mentioned radical polymerization nature partial saturation monomer and organophosphate.

[0027] In ordinary temperature, a radical polymerization nature partial saturation monomer and organophosphate are mixed. To this, trialkyl borane or a partial oxygen addition product is mixed just before use, and it considers as adhesives at it. Or a radical polymerization nature partial saturation monomer, organophosphate, trialkyl borane, or a partial oxygen addition product is mixed and used for coincidence in ordinary temperature just before use.

[0028] Next, the tooth finishing agent used by this invention is explained.

[0029] A tooth finishing agent consists of a solution containing phosphate.

[0030] Both phosphate hypophosphate phosphite and hypophosphite can be used as phosphate. Since solubility [as opposed to a solvent in an orthophosphate, a pyrophosphate, a polymetaphosphate salt, and hypophosphite] is good, it is [among these] desirable.

[0031] Specifically $\text{Co}_3\text{ 2 (PO}_4\text{)}$, CrPO_4 , CuPO_4 , $\text{Cu}_3\text{ 2 (PO}_4\text{)}$, FePO_4 , and $\text{Fe}_3\text{ 2 (PO}_4\text{)}$, $\text{Mg}_3\text{ 2 (PO}_4\text{)}$, $\text{Cu}_4\text{ 3 (P}_2\text{ O}_7\text{)}$, $\text{Fe}_4\text{ 3 (P}_2\text{ O}_7\text{)}$, $\text{Fe two P}_2\text{O}_7$, MnHPO_4 , $\text{Cu two P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_4\text{ P}_2\text{ O}_7$, CaHPO_4 , and calcium2 ($\text{H}_2\text{ PO}_2$) It can illustrate as a desirable thing.

[0032] Among these $\text{Fe}_4\text{ 3 (P}_2\text{ O}_7\text{)}$ and $\text{Fe}_3\text{ 2 (PO}_4\text{)}$ Or $\text{Cu}_4\text{ 3 (P}_2\text{ O}_7\text{)}$ It is desirable in order to make still better polymerization nature of a radical polymerization nature partial saturation monomer.

[0033] These phosphate makes good polymerization nature of the radical polymerization nature partial saturation monomer used for adhesives, raises the reinforcement of the adhesives structure and makes bond strength good as a result.

[0034] It mixes with the solvent which can dissolve this compound, and the phosphate used for this invention is used. Especially as a solvent which can be used, water and alcohol are desirable, lower alcohol is desirable as alcohol, and ethanol is still more desirable if it takes into consideration using it with a living body.

[0035] As for the loadings of phosphate, it is desirable to consider as 1 - 20 weight section to the solvent 100 weight section which can dissolve this compound, and its range of 1.5 - 10 weight section is still more desirable. When this range is crossed, the adhesive property over a tooth will be remarkably inferior.

[0036] Although the tooth finishing agent used for this invention is constituted considering the solvent which can dissolve above-mentioned phosphate and this above-mentioned compound as a principal component, water-soluble polymers (for example, polyvinyl alcohol, a polyethylene glycol, a polyvinyl pyrrolidone, ethyl cellulose, etc.) can also be blended if needed. Combination of this phosphate and additives, such as an acid compound (for example, a phosphoric acid, a citric acid, an acrylic acid, a methacrylic acid, a lactic acid, polyphosphoric acid) which does not react, is also still more possible.

[0037] Next, it explains about the case where a living body tooth organization is restored using the adhesives set for dentistry of this invention constituted as mentioned above.

[0038] First, by the tooth finishing agent which consists of a solution containing phosphate, a processing side is rinsed and the deficit part of a patient's tooth is dried, dozens of seconds thru/or after processing for several minutes. Subsequently, the adhesives mixed at the room temperature just before use are beforehand applied to the part. Subsequently, in order to be filled up with restorative dental materials, such as composite resin, and to stiffen the restorative dental materials, the light, ultraviolet radiation, etc. are irradiated if needed.

[0039] Thereby, a living body tooth organization can be made to paste up the restorative dental materials.

[0040]

[Example] Hereafter, although this invention is explained still more concretely using an example, this invention is not limited to these examples.

[0041] (Creation of the piece of an adhesion test, and measuring method of adhesive strength) After starting the dentine side of the fresh cow anterior tooth immediately after an odontectomy and grinding by water flowing down using JIS No.1000 waterproof abrasive paper, the front face was processed for 30 seconds by the tooth finishing agent. After rinsing, it dried in Ayr and crawled on the cellophane tape which the circular hole with a bore of 6mm (outer diameter of 13mm) opened. After applying the adhesives for dentistry to a circular hole, the with a bore height [5mm height of about 5mm] silicon ring was installed, and it was filled up with the restorative dental materials (trade name: Graft LC, G C company make) of marketing in this silicon ring so that height might be set to about 3mm. Adhesives and the restorative dental materials were stiffened by leaving a visible ray (.GC light Made from G C) in an exposure and a room temperature for 60 seconds for 1 hour. Then, the silicon ring was removed and the test piece which the restorative dental materials pasted up on the tooth front face was obtained. After creating these ten test pieces and saving this whole piece of an adhesion test for one day underwater [37-degree C], the acrylic rod with a diameter of 6mm was pasted up by the matching method, it examined by having pulled under the following conditions, and bond strength was measured.

[0042] Hauling testing machine : Oriental Baldwin tensilon crosshead speed : 0.5 mm/min examples 1 - the 2 methyl-methacrylate (following MMA and brief sketch) 50 weight section, The 2 and 2'-screw [4-

(meta-chestnut ROKISHI ethoxy) phenyl] propane (following Bis-MEPP. and brief sketch) 50 weight section, It mixed, just before using the methacryloiloxy-ethyl phosphate (following PM-1 and brief sketch) 10 weight section and the Tori n-butyl borane 5 weight section, and it used as adhesives (following it is written as adhesives No.L-1). The mixed solution of the Fe₄ 3 (P₂ O₇) 5 weight section, the phosphoric-acid 10 weight section, and the water 100 weight section was adjusted and used as a tooth finishing agent (it is hereafter written as tooth finishing agent No.S-1). the place which measured dentine bond strength as creation of the piece of an adhesion test, and the measuring method of adhesive strength -- dentine bond strength 173kg/cm² it was .

[0043] moreover, the place which measured dentine bond strength completely like the example 11 except using the compound to which 0.5-mol oxygen was made to add partially to one mol of tree n-butyl boranes instead of tree n-butyl borane -- 175kg/cm² it was .

(Example 2)

The mixed solution of the phosphate shown in Table 1 as examples 3-26, the example 1 of a comparison - a 4 (adjustment of tooth finishing agent) tooth finishing agent and the water 100 weight section, and the phosphoric-acid 20 weight section was adjusted (tooth finishing agent No.S-2-S-11).

[0044]

[Table 1]

表 1

歯牙表面 処理剤 No.	リン酸塩 (種類) (部)	溶媒 水 (部)	添加剤 リン酸 (部)
S-2	Fe ₃ (PO ₄) ₂ (5)	100	20
S-3	Cu ₄ (P ₂ O ₇) ₃ (5)	"	"
S-4	Cu ₃ (PO ₄) ₂ (5)	"	"
S-5	Cu ₂ P ₂ O ₇ (5)	"	"
S-6	Fe ₂ P ₂ O ₇ (5)	"	"
S-7	Co ₃ (PO ₄) ₂ (5)	"	"
S-8	CuPO ₄ (5)	"	"
S-9	Mg ₃ (PO ₄) ₂ (5)	"	"
S-10	Fe ₃ (PO ₄) ₂ (2)	"	"
S-11	Fe ₃ (PO ₄) ₂ (8)	"	"

Moreover, it is Fe₄ 3 (P₂ O₇) as a tooth finishing agent. The solvent shown in 5 weight sections and Table 2 and the thing which mixed the additive were adjusted (tooth finishing agent No.S-12-S-14).

[0045]

[Table 2]

表 2

歯牙表面 処理剤 No.	リン酸塩 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (部)	溶媒 (種類) (部)	添加剤 (種類) (部)
S-12	5	水 (100)	—
S-13	5	水 (100)	クエン酸 (20)
S-14	5	エタノール (100)	—

(Adjustment of adhesives) As adhesives PM-1 Ten weight sections, Tori n-butyl borane The radical polymerization nature partial saturation monomer shown in 5 weight sections and Table 3 was mixed and used just before use (adhesives No.L-2-L-6). Moreover, organophosphate and MMA which were shown in Table 4 as adhesives 50 weight sections, Bis-MEPP 50 weight sections and the Tori n-butyl borane 5 weight section were mixed and used just before use (adhesives No.L-7-L-9). Furthermore, it is MMA as adhesives. 50 weight sections, Bis-MEPP 50 weight sections, PM-1 Ten weight sections and the trialkyl borane shown in Table 5 were mixed and used just before use (adhesives No.L-10-L-12).

[0046]

[Table 3]

表 3

接着剤 No.	ラジカル重合性不飽和モノマー (種類) (部)	PM-1 (部)	トリ n- ブチルボラン (部)
L-2	Bis-GMA(60), MMA(40)	10	5
L-3	Bis-GMA(60), HEMA(40)	10	5
L-4	Bis-MEPP(40), 3G(40), U-4HA(20)	10	5
L-5	MMA(50), HEMA(50)	10	5
L-6	MMA(100)	10	5

Bis-GMA; 2 and 2'-screw [4-(3-meta-chestnut ROKISHI-2-hydroxy propoxy) phenyl] propane 3G; triethylene glycol dimethacrylate HEMA; 2-hydroxyethyl methacrylate [0047]

[Table 4]

表 4

接着剤 No.	ラジカル重合性 不飽和モノマー (種類) (部)	有機磷酸エステル (種類) (部)	トリ n-ブチル ボラン (部)
L-7	MMA(50), Bis-MEPP(50)	PM-1 (15)	5
L-8	"	PM-1 (5)	5
L-9	"	PM-2 1 (10)	5

PM-21; dimethacryloyl oxy-ethyl phosphate [0048]
[Table 5]

表 5

接着剤 No.	トリアルキルボラン (種類) (部)
L-10	トリn-ブチルボラン (10)
L-11	トリiso-ブチルボラン (5)
L-12	トリn-プロピルボラン (5)

It was shown in Table 6 by making into examples 3-15 the result of having measured dentine bond strength like the example 1 except having used S-2 to S-14 as a tooth finishing agent.

[0049] Moreover, it was shown in Table 7 by making into examples 16-26 the result of having measured dentine bond strength like the example 1 except having used L-2 to L-12 as adhesives.

[0050] It is FeCl₃ instead of a solution phosphate additive-free [as examples 1-3 of a comparison / as a tooth finishing agent] on the other hand, or phosphate. What was used was adjusted (Table 8 (tooth finishing agent No.HS-1-HS-3)). The result of having measured dentine bond strength using the same adhesives as an example 1 was shown in Table 9 except having used the adjusted tooth finishing agent.

[0051] Furthermore, it was shown in Table 9 by making into the example 4 of a comparison the result of having measured dentine bond strength using the same adhesives as an example 1 except having not performed tooth surface treatment.

[0052]

[Table 6]

表 6

実施例 No.	歯牙表面 処理剤No.	接着剤 No.	象牙質接着強度 (kg/cm ²)
3	S-2	L-1	167
4	S-3	"	170
5	S-4	"	145
6	S-5	"	147
7	S-6	"	140
8	S-7	"	151
9	S-8	"	133
10	S-9	"	124
11	S-10	"	160
12	S-11	"	155
13	S-12	"	122
14	S-13	"	171
15	S-14	"	120

[0053]

[Table 7]

表 7

実施例 No.	歯牙表面 処理剤No.	接着剤 No.	象牙質接着強度 (kg/cm ²)
16	S-1	L-2	152
17	"	L-3	160
18	"	L-4	145
19	"	L-5	168
20	"	L-6	157
21	"	L-7	139
22	"	L-8	158
23	"	L-9	141
24	"	L-10	155
25	"	L-11	131
26	"	L-12	135

[0054]

[Table 8]

表 8

歯牙表面 処理剤No.	歯牙表面処理剤 (種類) (部)
HS-1	水(100)、リン酸(10)
HS-2	水(100)、リン酸(10)、FeCl ₃ (5)
HS-3	水(100)、クエン酸(10)、FeCl ₃ (5)

[0055]

[Table 9]

表 9

比較例 No.	歯牙表面 処理剤No.	接着剤 No.	象牙質接着強度 (kg/cm ²)
1	HS-1	L-1	30
2	HS-2	"	85
3	HS-3	"	91
4	—	"	5

[0056]

[Effect of the Invention] In case this invention makes a tooth organization paste up a tooth restoration ingredient using the adhesives which consist of a radical polymerization nature partial saturation monomer, organophosphate and trialkyl borane, or a partial oxygen addition product, by processing a

tooth front face with the solution which contains phosphate beforehand, it improves the polymerization nature of organophosphate and does so the effectiveness of demonstrating the adhesion effectiveness enough.

[Translation done.]